Über

2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure-G [γ-Säure].

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LUCYAN MIERZEJEWSKI

aus WARSCHAU.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1906.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0117

Über

2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure-G [γ-Säure].

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LUCYAN MIERZEJEWSKI

aus WARSCHAU.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1906.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Chemieschule Mülhausen begonnen und im chemischen Laboratorium der Universität Basel vervollständigt.

Es möge mir gestattet sein, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Direktor Dr. E. NOELTING

für die Anregung zu dieser Arbeit und für die bewährten Ratschläge,

Herrn Professor Dr. R. NIETZKI

für die mir in so reichlichem Masse erteilten Anleitungen, und

Herrn Professor Dr. F. FICHTER

für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, meinen besten Dank auszusprechen.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. NIETZKI und Dr. F. FICHTER.

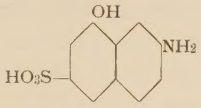
Basel, den 2. Juli 1906.

Prof. Dr. Karl VonderMühll,
Dekan.

Drogim Rodzicom w dowód przywiązania
pracę tą poświęca wdzięczny syn.

Einleitung.

Die im Jahre 1890 von den Farbwerken *Meister, Lucius* und *Brüning* in *Höchst* zum Patent angemeldete 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure, die sogenannte Amidonaphtolsulfosäure G; oder γ-Säure[1])



spielt in der Technik eine grosse Rolle, besonders durch die Fähigkeit, sich mit Diazoverbindungen zu wichtigen Farbstoffen zu vereinigen. Wird diese Reaktion in saurer Lösung vorgenommen, so findet die Anlagerung (Kupplung) des Diazorestes in Orthostellung zur Amidogruppe statt.

Die durch Kuppeln in alkalischer Lösung entstehenden Farbstoffe lassen sich leicht weiter diazotieren und zu komplizierten Tetrazofarbstoffen kombinieren. Darauf beruht die Anwendung des sehr wichtigen Diaminschwarz, das durch alkalische Kupplung der G-Säure mit Benzidin und seinen Analogen dargestellt wird. Die mit diesem Farbstoffe erhaltenen Baumwollfärbungen können direkt auf der Faser weiterdiazotiert und mit β-Naphtol und anderen Komponenten gekuppelt werden und geben so besonders wichtige, echte Färbungen. An welcher Stelle nun die Kupplung der G-Säure in alkalischer Lösung vor sich geht, ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt und es wurde mir zur Aufgabe gemacht, dies zu ermitteln. Bei diesen Untersuchungen habe ich eine Anzahl von Tatsachen gefunden, die in nachfolgendem näher erläutert sein sollen.

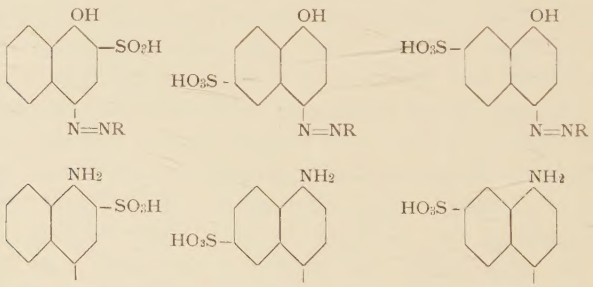
[1]) D. R. P. 50076, 53799, 55024, 55648.

Theoretischer Teil.

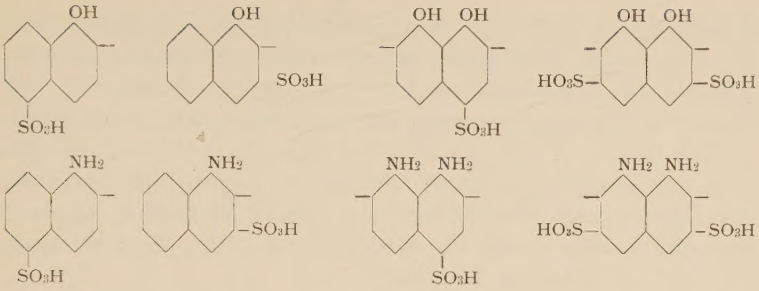
Im allgemeinen reagieren α-Naphtol und α-Naphtylamin mit Diazoverbindungen in der Weise, dass die Anlagerung des Diazorestes in Parastellung erfolgt, daneben entsteht jedoch auch der Orthofarbstoff in geringer Menge.

Bei dem β-Naphtol und β-Naphtylamin erfolgt diese Kupplung stets in Orthostellung zur Hydroxyl- resp. Amidogruppe.

Schon lange wurde von den Praktikern bemerkt, dass bei den α-Naphtolsulfosäuren resp. den Amidosulfosäuren diese Regelmässigkeit oft eine Ausnahme erfährt, weil die Sulfogruppe eine ganz bestimmte Einwirkung auf die Kupplungsstellung ausübt. Befindet sich die SO_3H-Gruppe weder in Ortho- noch in Peristellung zur freien Parastellung der Hydroxyl- resp. Amidogruppe, so ist eine Einwirkung auf die Kupplungsstellung nicht beobachtet worden, so kuppeln 1-Oxy-2-sulfosäure, 1 Oxy-6-sulfosäure, 1 Oxy-7-sulfosäure und die entsprechenden Amidosäuren stets in Parastellung:

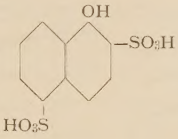


hingegen 1-Oxy-5-monosulfosäure, 1-Oxy-3-monosulfosäure, 1-8-Dioxy-4-sulfosäure, 1-8-Dioxy-3-6-disulfosäure, 1-Amido-5-monosulfosäure, 1-Amido-3-monosulfosäure, 1-8-Diamido-4-monosulfosäure, 1-8-Diamido-3-6-disulfosäure,

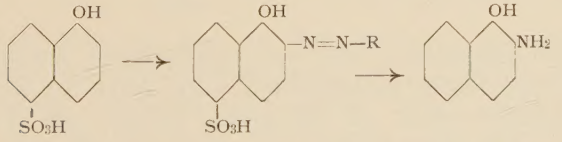


bei denen also die Sulfogruppe die erwähnten Stellungen einnimmt, kuppeln nicht in Para- sondern in Orthostellung.

Ein Beweis für diese Tatsachen ist vor allem die in der Praxis erworbene Erfahrung, dass Säuren, wie 1-Naphtol-2-5-disulfosäure,



bei welcher die SO_3H-Gruppe in Peristellung zur freien Parastellung des Hydroxyls sich befindet, die Orthostellung zu diesem aber besetzt ist, mit Diazoverbindungen überhaupt keine Farbstoffe bilden. Einen weiteren, strengen Beweis lieferten *Gattermann* und *Schulze*[1]) an der 1-Oxynaphtalin-5-monosulfosäure, der 1-Naphtylamin-5-monosulfosäure (Laurentsäure), der 1 Naphtol-3-monosulfosäure und der 1-Naphtylamin-3-monosulfosäure. Sie stellten Ortho-amidonaphtole resp. Ortho-naphtyldiamine durch Kupplung der entsprechenden Sulfosäuren mit Diazokörpern, nachheriger Abspaltung der Sulfogruppe und des Azorestes, durch Reduktion mit Natriumamalgam (analog den Arbeiten von *Friedländer* und *Lucht*[2]) dar.

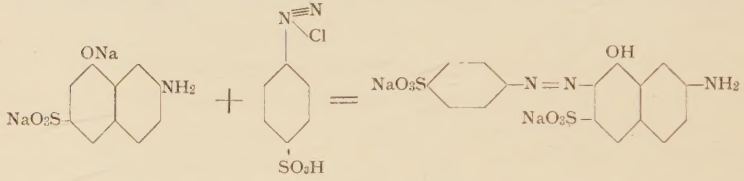


Die Eliminierung der Sulfogruppe ist nicht in jedem Falle gleich leicht, sondern sie wechselt mit ihrer Stellung im

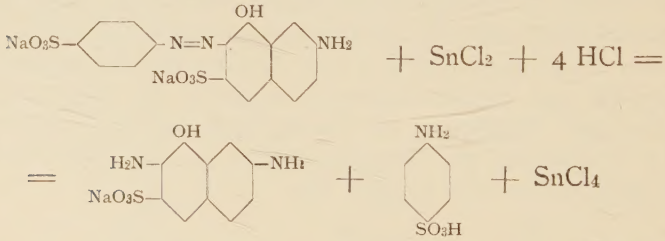
[1]) Ber. XXX Seite 50.
[2]) Ber. XXVI, Seite 3028.

Naphtalinkern. Bei den oben erwähnten drei Sulfosäuren geht sie sehr leicht, unmöglich hingegen ist die Abspaltung bei der 2-Naphtol-6-sulfosäure und, wie schon von *Friedländer* und *Lucht*[1]) nachgewiesen wurde, auch bei der 2-Amido-8-naphtol-sulfosäure G. Wollte ich also bei eben dieser Säure den Beweis der Kupplungsstellung liefern, so konnte diese Methode der Eliminierung der Sulfogruppe durch Reduktion nicht in Betracht kommen und ich musste durch eine andere Methode das Ziel zu erreichen suchen.

Ich stellte zu diesem Zwecke durch Kupplung der 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure in alkalischer Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure den entsprechenden Azofarbstoff dar:



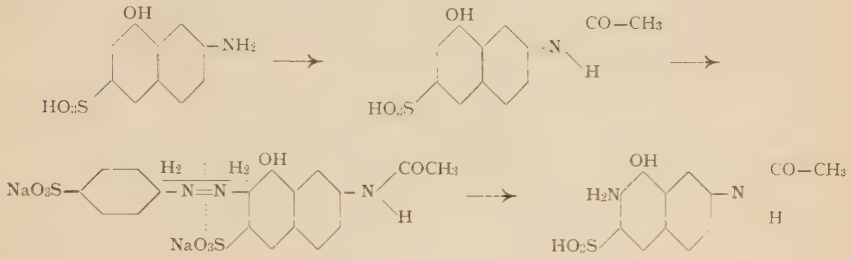
Das so erhaltene Dinatriumsalz der 2-Amido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure wurde der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen, und ich hoffte so, durch Spaltung des Azorestes, zu der 2-7-Diamido-8-naphtol-6-sulfosäure zu gelangen,



worin die Orthostellung der neu entstandenen Amidogruppe zum Hydroxyl leicht nachzuweisen wäre. Nach der Reduktion des Farbstoffes erhielt ich ein graues Pulver; alle Versuche einer Reinigung desselben waren jedoch erfolglos. Seine Unlöslichkeit in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln machten das Umkrystallisieren des Körpers unmöglich.

[1]) Ber. XXVI, Seite 3028.

Um nun ein leichter lösliches Produkt zu erhalten, führte ich die an sich schwer lösliche 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure G in das in Wasser, Alkohol etc. leicht lösliche Acetylderivat über und wiederholte mit diesem die ganze Operation.



Das so erhaltene Produkt, das dem ersten im Aussehen vollkommen glich, zeigte jedoch die gleich unangenehmen Löslichkeitsverhältnisse. Ohne Zweifel wurde bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure die Acetylgruppe abgespalten.

Auf diesem Wege konnte ich also den Nachweis nicht erbringen und ich musste mich begnügen, folgende Erwägungen als Beweis zu betrachten:

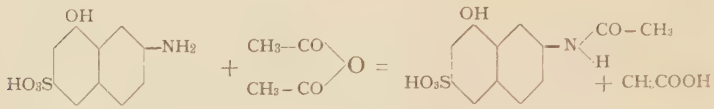
Bekanntlich zeigen die Orthoazofarbstoffe, im Gegensatz zu den Paraazofarbstoffen des α-Naphtols und seiner Derivate, keine sauren Eigenschaften mehr, indem die Hydroxylgruppe nicht mehr salzbildend auftritt. Dies ist nun auch bei dem in alkalischer Lösung entstandenen Farbstoff der γ-Säure der Fall. Die Analyse des entstandenen Na-Salzes zeigt, dass nur die zwei an den Sulfogruppen sich befindlichen Natriumatome vorhanden sind, während die Hydroxylgruppe unverändert geblieben ist; somit kann die Kupplung nicht in Parastellung, sondern nur in Orthostellung zur Hydroxylgruppe eingetreten sein.

Damit habe ich nun die Beweisführung aufgegeben und die 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure als Ausgangsmaterial zu anderweitigen Untersuchungen benützt. Diese erstreckten sich darauf, von der G-Säure eine Anzahl noch nicht bekannter Derivate darzustellen, dieselben näher zu untersuchen; ferner durch Überführung derselben in Azofarbstoffe, ihre Färbeeigenschaften mit denen des Azofarbstoffes der G-Säure zu vergleichen.

Die früheren Untersuchungen führten mich zur Darstellung der

2-Acetamido-8-naphtol-6-sulfosäure

durch Behandeln der γ-Säure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator:



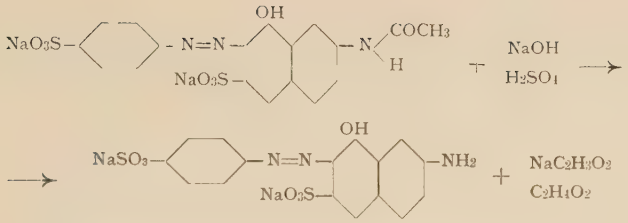
Dass dabei der Acetylrest in die Amido- und nicht in die Hydroxylgruppe eingetreten ist, ist erstens daraus ersichtlich, dass beim Versetzen des Acetylderivates mit Natriumnitrit in saurer Lösung keine Diazoverbindung entsteht (sonst müsste sie durch Eintragen in Alkali, ebenso wie die γ-Säure einen schwarzvioletten Farbstoff bilden) [1]; und zweitens, dass in schwach saurer Lösung mit Diazoverbindungen versetzt, sich kein Farbstoff bildet; wäre nicht ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Acetylrest ersetzt, so müsste analog der 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure ein Farbstoff entstehen.

Bei der Darstellung aller hier beschriebenen Derivate zeigte sich, dass immer nur die Amidogruppe in Reaktion trat.

Die 1-Acetamido-8-naphtol-6-sulfosäure wurde mit diazotierter Sulfanilsäure in sodaalkalischer Lösung gekuppelt und dabei ein Farbstoff erhalten, der den analogen Azofarbstoff der G-Säure an Nuancenreinheit weit übertrifft. Während letzterer der Wollfaser eine trübe, rotbraune Färbung gibt, färbt sie der Acetylfarbstoff mit einer reinen, feurig orangen Nuance.

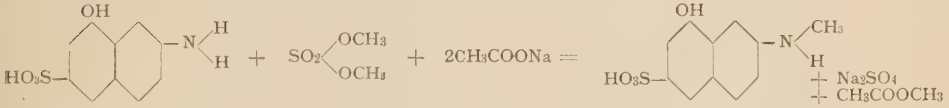
Das durch die Verseifung der 2-Acetamido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure, sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung entstandene Produkt, zeigte sich identisch mit der 2-Amido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure, was an den Ausfärbungen leicht zu erkennen war.

1) D. R. P. 92012, 67062, 73048, 73276, 75066, 88434.



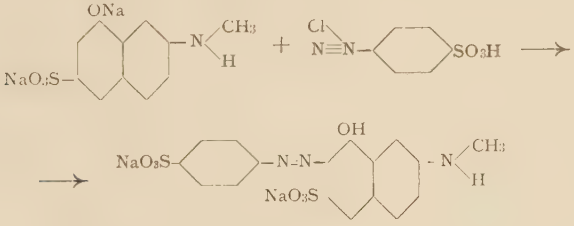
2-Methylamido-8-naphtol-6-sulfosäure.

Durch Behandeln der 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure mit Dimethylsulfat in alkoholisch-alkalischer Lösung, entstand die 2-Methylamido-8-naphtol-6-sulfosäure:



Auch hierbei wurde, wie in allen folgenden Fällen, nach den bei der 2-Acetamido-8-naphtol-6-sulfosäure erwähnten Methoden nachgewiesen, dass die Amidogruppe in Reaktion getreten ist.

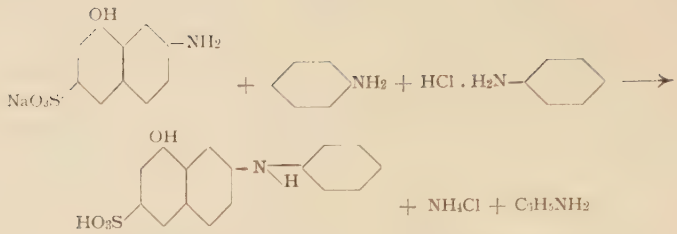
Der Farbstoff dieses Methylderivates, den ich durch Kuppeln desselben mit diazotierter Sulfanilsäure in alkalischer Lösung nach folgender Reaktion



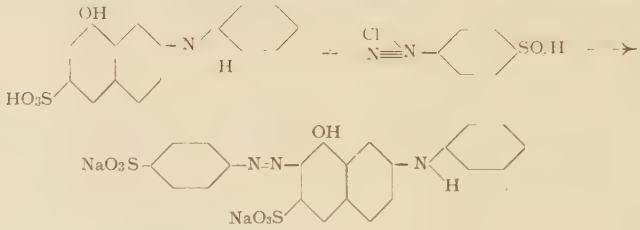
erhielt, zeigte in den Färbeeigenschaften keine grosse Abweichung von denen der γ-Säure. Die Nuance ist fast die gleiche, erscheint jedoch etwas reiner.

2-Phenylamido-8-naphtol-6-sulfosäure.

Diese wurde erhalten, indem man die G-Säure nach der Methode D. R. P. 79014 mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° erhitzte:



Mit diazotierter Sulfanilsäure in alkalischer Lösung gekuppelt, resultierte folgender Farbstoff,

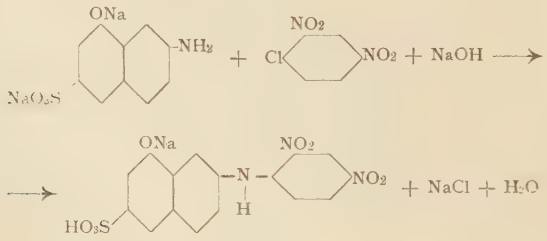


der in saurem Bade die Wollfaser graubraun färbt. Dieser Phenylfarbstoff weicht in der Nuance von allen anderen dargestellten Farbstoffen auffallend ab; es ist dies vielleicht dadurch zu erklären, dass der Diazorest bei der Kupplung an den Phenylrest getreten ist.

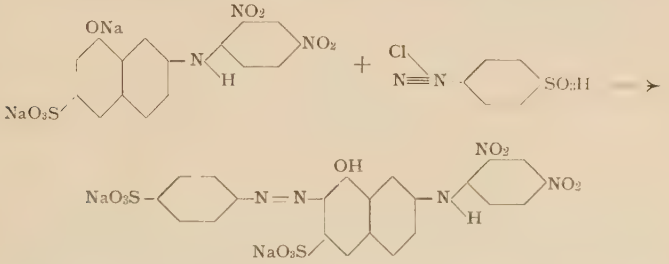
Ich versuchte nun die Färbeeigenschaften zu verbessern und die Nuance den übrigen Derivaten zu nähern, indem ich in den Phenylrest zwei Nitrogruppen einführte. Dies führte zu der:

2-(2·4) Dinitrophenylamido-8-naphtol-6-sulfosäure

resp. deren Dinatriumsalz, das durch Kondensation von G-Säure mit m-Dinitrochlorbenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung dargestellt wurde.



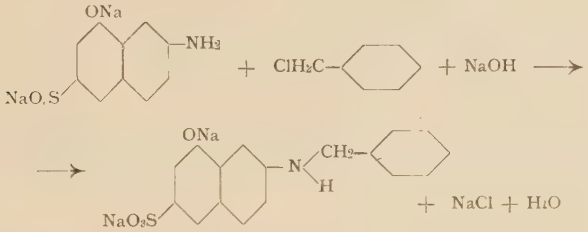
In der Tat zeigte der durch Kuppeln in alkalischer Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure entstehende Farbstoff



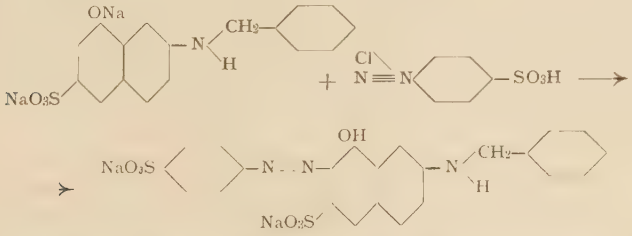
wiederum eine rote Färbung, die den übrigen Ausfärbungen glich.

2-Benzylamido-8-naphtol-6-sulfosäure

wurde durch Kondensation von Amidonaphtolsulfosäure G mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung dargestellt.

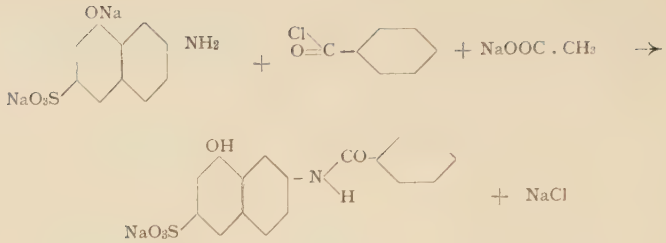


Mit diazotierter Sulfanilsäure in alkalischer Lösung gekuppelt, entstand ein braunroter Farbstoff.

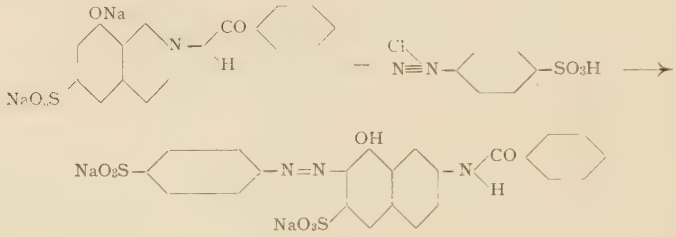


2-Benzoylamido-8-naphtol-6-sulfosäure (Na-Salz).

Amidonaphtolsulfosäure G in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt, ergab das 2-benzoylamido-8-naphtol-6-sulfosaure Natrium:



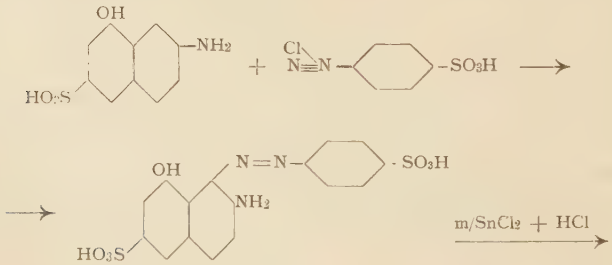
Der daraus, durch Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure in alkalischer Lösung dargestellte Farbstoff, zeigte eine Färbung, die reiner als diejenige des Benzylfarbstoffes und der des Acetylfarbstoffes fast gleich war.

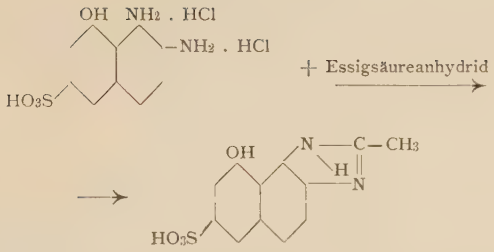


Es schien mir nun noch interessant das Imidazol und das Pyrazolon der Amidonaphtolsulfosäure G darzustellen.

1. 2-Imidazol-8-naphtol-6-sulfosäure.

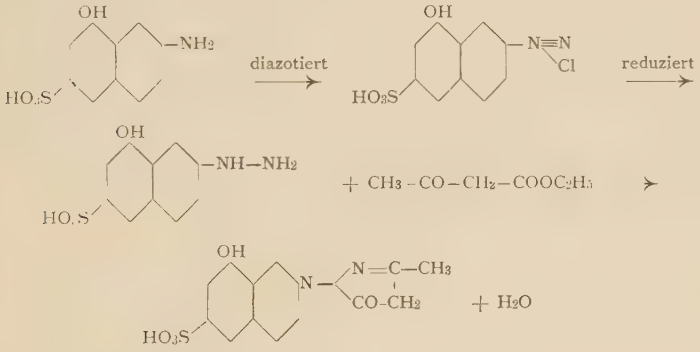
Die β-Naphtole und β-Naphtylamine kuppeln mit Diazoverbindungen in Orthostellung zur Hydroxyl resp. Amidogruppe. Ich erhielt also durch kuppeln der G-Säure in saurer Lösung das entsprechende Orthodiamin und daraus durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid das gewünschte Imidazol.





2-Pyrazolon-8-naphtol-6-sulfosäure.

2-Hydrazin-8-naphtol-6-sulfosäure[1]) wurde mit Acetessigester kondensiert und so das Pyrazolon nach folgender Reaktion erhalten:



[1]) Ber. XXIX. Seite 2267.

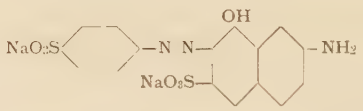
Experimenteller Teil.

2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure G [γ-Säure].

Das 90%ige technische Produkt der γ-Säure [Farbwerke *Meister, Lucius* und *Brüning* in Höchst] wird auf folgende Weise gereinigt:

Die käufliche Säure wird durch Behandeln mit verdünntem Alkali in ihr leicht lösliches Natrium- resp. Kaliumsalz übergeführt, die wässrige, hellbraun gefärbte Lösung desselben von den unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert und mittelst einer Mineralsäure die freie γ-Säure gefällt. Nach zwei- bis dreimaligem Wiederholen dieser Operation erhält man die Säure in Form eines weissen Pulvers. Dergestalt wurde sie zu den nachfolgenden Reaktionen verwendet.

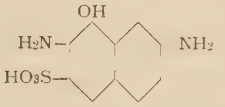
2-Amido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure [Dinatriumsalz].



Man löst 10 gr Amidonaphtolsulfosäure G in einer Lösung von 6 gr calc. Soda in 200 cm^3 Wasser. Zu dieser bräunlichen Flüssigkeit gibt man innerhalb einer halben Stunde, bei einer Temperatur von 10° C. und unter lebhaftem Umrühren, 8,7 gr auf die gewöhnliche Weise diazotierte Sulfanilsäure. Das ganze Gemisch wird 8—10 Stunden stehen gelassen und hierauf der Farbstoff mit Kochsalz als dunkelroter Niederschlag ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man so das Dinatriumsalz in Form von mikroskopischen, etwas metallisch glänzenden Nädelchen.

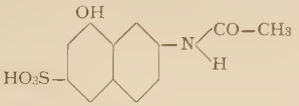
Ein Färbeversuch auf Wolle in schwefelsaurem Bade zeigt, dass das Färbebad fast vollständig ausgezogen wird und die Wolle eine bräunlichrote, lichtechte Färbung annimmt.

Versuche zur Darstellung der 2-7-Diamido-8-naphtol-6-sulfosäure.



10 gr des 2-Amido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosauren Farbstoffes wurden in 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure aufgeschlemmt, mit 15 gr Zinnchlorür vermischt und das ganze Gemisch auf dem Wasserbade unter Umschütteln so lange erwärmt, bis eine Entfärbung des Kolbeninhaltes eingetreten ist. Dies wurde als Beendigung der Reaktion angesehen, der Niederschlag abfiltriert und mit angesäuertem Wasser ausgewaschen. Der so erhaltene grauweisse Körper, jedenfalls das Zinndoppelsalz der 2-7-Diamido-8-naphtol-6-sulfosäure, war, infolge seiner absoluten Unlöslichkeit, weder vom Zinn zu befreien, noch durch Krystallisation zu reinigen.

2-Acetamido-8-naphtol-6-sulfosäure.



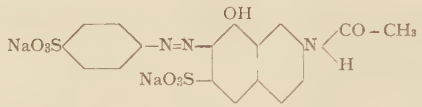
Die zuerst versuchte Methode, wonach die γ-Säure in zwei Molekeln Alkali gelöst und unter Schütteln mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt wurde, habe ich aufgegeben, da ein grosser Teil der Säure stets unverändert zurückblieb. Ich zog nun vor die Acetylierung nach folgender, rasch und quantitativ verlaufender Methode auszuführen:

20 gr Amidonaphtolsulfosäure G wurden in 100 gr Essigsäureanhydrid suspendiert, zu der Mischung einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und das Ganze tüchtig umgeschüttelt. Nach einigen Minuten beginnt die Reaktion unter lebhafter Wärmeentwicklung, wobei der Kolbeninhalt vollkommen erstarrt. Ist die Reaktion beendet, so wird die Masse wieder dünnflüssig und das acetylierte Produkt befindet sich in fein verteiltem Zustande in der Flüssigkeit. Um sicher zu sein, dass die Acetylierung vollständig verlaufen ist, versetzt man einen Teil des Niederschlags in einem Reagensglas mit Wasser. Tritt nicht vollkommene Lösung ein, so ist die Säure

nicht ganz acetyliert und man muss dies durch nachträglichen Zusatz von Essigsäureanhydrid, zwei bis drei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade nachholen.

Der ganze Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gut ausgewaschen und bei 30—40° C. langsam und vorsichtig getrocknet. Das so erhaltene Acetylderivat ist schon in der Kälte in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich; die Reinigung durch Umkrystallisieren wird ausserdem noch dadurch bedeutend erschwert, dass durch Wasser und andere Lösungsmittel sehr leicht Verseifung eintritt.

2-Acetamido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure [Dinatriumsalz].



In eine Lösung von 6 gr calc. Soda in 250 cm³ Wasser werden 15 gr Acetylamidonaphtolsulfosäure G, unter fortwährendem Umrühren, langsam eingetragen, wobei dieselbe vollständig in Lösung geht. Bei einer konstanten Temperatur von 10° C. werden nun 11,2 gr diazotierte Sulfanilsäure nicht zu rasch zugesetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit tief rot, und nach etwa einstündigem Umrühren beginnt sich der gebildete Farbstoff auszuscheiden. Zur vollständigen Ausscheidung wird Kochsalz zugefügt und man erhält so den Farbstoff in Form eines fein krystallinischen, roten Niederschlages. Die Ausbeute ist sehr gut, denn aus 25 gr Ausgangsmaterial erhält man 22 gr Farbstoff.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet das Dinatriumsalz schöne, rot glänzende Nädelchen.

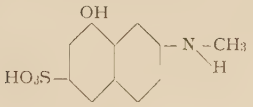
Die Wollfaser wird in schwefelsaurem Bade mit lebhafter, roter, schwach ins orange stechender Nuance gefärbt. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht.

Analysenergebnis:

I. 0,2132 gr Substanz ergaben 16 cm³ N bei 22° C. und 738 mm;
II. 0,2412 gr Substanz lieferten 0,2226 gr $BaSO_4$;
III. 0,2138 gr Substanz ergaben 0,0599 gr Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_8N_3S_2Na_2$:	Gefunden:
N = 8,25 %	8,43 %
S = 12,57 %	12,67 %
Na = 9,04 %	9,08 %

2-Methylamido-8-naphtol-6-sulfosäure.



In die Lösung von 9,4 gr Kaliumhydroxyd in 300 cm^3 Methylalkohol wurden 20 gr γ-Säure in kleinen Portionen eingetragen. Nach längerem Umschütteln löst sich die G-Säure mit dunkelbrauner Farbe auf. Man erwärmt nun das Ganze auf dem Wasserbade fast bis zur Siedetemperatur und setzt 21 gr Dimethylsulfat portionsweise zu. Bei fortgesetztem Schütteln tritt nach ca. 10 Minuten eine Farbänderung ins hellbraune ein und gleichzeitig beginnt sich am Boden des Gefässes ein Niederschlag abzuscheiden. Nach zweistündigem Erhitzen, nachdem sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt und die Flüssigkeit eine konstante, helle Färbung angenommen hat, kann die Reaktion als beendet angesehen werden. Es wird abfiltriert und der Niederschlag durch Auswaschen mit kaltem Wasser von dem mitausgefallenen Kaliumsulfat befreit. Der Rest, der jetzt ausschliesslich als Monomethylderivat zu betrachten ist, wird aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei ein krystallinischer, weissbrauner Niederschlag von kleinen, durchsichtigen Nädelchen ausfällt. Aus 20 gr G-Säure erhält man 9,2 gr Endprodukt, die Ausbeute beträgt somit ca. 45 %.

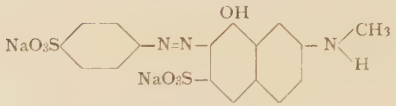
Analysen:

I. 0,1765 gr Substanz gaben 9 cm^3 N, bei 726 mm und 20° C.;

II. 0,1485 gr Substanz gaben 0,1385 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_4NS$:	Gefunden:
N = 5,53 %	5,67 %
S = 12,65 %	12,81 %

2-Methylamido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure [Dinatriumsalz].

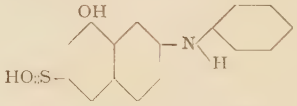


Dieser Farbstoff wurde folgendermassen dargestellt:

3 gr calc. Soda wurden in 150 cm^3 Wasser aufgelöst, 5 gr Methylamidonaphtolsulfosäure G zugesetzt, umgerührt bis alles gelöst war und nun bei einer Temperatur von 10° C. 4,2 gr diazotierte Sulfanilsäure nach und nach zugegeben. Sogleich färbte sich die Flüssigkeit rotbraun und nach sieben- bis achstündigem Stehen konnte der Farbstoff mit Kochsalz als brauner Niederschlag ausgefällt werden. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz. Sehr schöne Krystalle erhält man, wenn der Farbstoff aus heissem, halb mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird, wobei nach zweitägigem Stehen aus der Lösung sich prachtvolle, säulenförmige Krystalle ausscheiden.

Aus 9,2 gr Ausgangsprodukt erhält man fast 6 gr Endprodukt. Das schwefelsaure Färbebad wird von der Wollfaser fast vollständig ausgezogen. Die Nuance unterscheidet sich wenig von derjenigen des G-Säurefarbstoffes.

2-Phenylamido-8-naphtol-6-sulfosäure.



Man bringt in einen Rundkolben von 150—200 cm^3 Inhalt 12 gr Amidonaphtolsulfosäure G, 75 gr Anilin und 8 gr salzsaures Anilin, schüttelt die Mischung gut durch und erwärmt langsam in einem Ölbade auf 150—160° C. Schon bei 120° wird die ganze Masse dickflüssig und nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Es ist vorteilhaft, den Kolben dabei mit einem Steigrohr zu versehen. Um zu prüfen ob die Reaktion beendet ist, entnimmt man dem Kolben eine kleine Probe und versetzt diese mit verdünnter Salzsäure. Dadurch fällt ein graugelber Niederschlag aus, in welchem noch unveränderte G-Säure, durch die charakteristische Färbung ihrer Diazover-

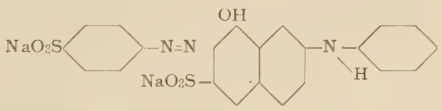
bindung in alkalischer Lösung, nachgewiesen werden kann. Nach 6-stündigem Erhitzen ist die G-Säure in der Regel vollständig phenyliert. Das überschüssige Anilin wird nun durch Wasserdampf verjagt und der zähflüssige, braune Kolbeninhalt in einen Stutzen mit 300 cm^3 20%iger Salzsäure gegossen und lebhaft umgerührt. Das Phenylderivat scheidet sich hierauf als hellgrauer Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, zuerst mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol (1 Teil 95% Alkohol auf 3 Teile Wasser) umkrystallisiert. Aus der alkoholischen Lösung, die ausserordentlich stark fluoresziert, fällt die Phenylamidonaphtolsulfosäure beim Erkalten in feinen, weissgrauen Nädelchen aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analysenergebnis:

I. 0,1938 gr Substanz gaben 8,2 cm^3 N bei 24° C. und 714 mm;
II. 0,1576 gr Substanz ergaben 0,1145 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4SN$:	Gefunden:
N = 4,46%	4,56%
S = 10,16%	10,00%

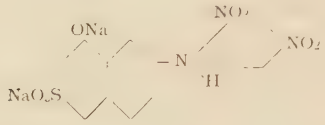
2-Phenylamido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure [Dinatriumsalz].



In einer Lösung von 2,5 gr Soda in 100 cm^3 Wasser wurden 5 gr Phenylamidonaphtolsulfosäure eingetragen, solange umgerührt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar war und nun mit 3,3 gr diazotierter Sulfanilsäure, bei einer Temperatur von 10° C. gekuppelt. Nach 12-stündigem Stehen wurde der Farbstoff aus der Lösung mit Kochsalz, in Form eines dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlages, ausgefällt. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz. Die Wollfaser zieht den Farbstoff schlecht und langsam aus dem mit wenig Schwefelsäure angesäuerten Färbebade; dabei wird die Wolle graubraun angefärbt.

Aus 8 gr Ausgangsprodukt wurden 2,8 gr Endprodukt erhalten.

2-m-Dinitrophenylamido-8-naphtol-6-sulfosäure [Dinatriumsalz].



10 gr Amidonaphtolsulfosäure G werden in einer Lösung von 5 gr Natriumacetat in 75 cm^3 Wasser durch Schütteln zur Lösung gebracht und langsam mit einer alkoholischen Lösung von 1-Chlor-2-4-dinitrobenzol (8 gr 1-Chlor-2-4-dinitrobenzol in 100 cm^3 Alkohol), die sich in einem 250 cm^3 fassenden Rundkolben befindet, vermischt. Der Kolben wird nun mit einem Rückflusskühler versehen, die Flüssigkeit vorsichtig erhitzt und ca. 5 Stunden im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Lässt man den Kolben nun einige Stunden stehen, so fällt ein gelbroter Niederschlag aus. Der nach dem Abfiltrieren in der Mutterlauge gelöst gebliebene Teil wird mit Kochsalz ausgefällt und mit dem ersten Niederschlag vereinigt. Da das neu entstandene Produkt sehr leicht in Wasser löslich ist, so ist hiermit ein Mittel zur Reinigung gegeben, es geschieht dies durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz. Es fällt dabei ein Niederschlag von gelbroten Blättchen aus. Zu analytischen Zwecken wird der Körper aus nicht zu stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. 18 gr Ausgangsmaterial ergaben 11 gr Endprodukt.

Analysen:

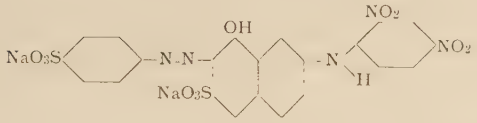
I. 0,1589 gr Substanz gaben 13,6 cm^3 N bei 24° C. und 729 mm.

II. 0,1381 gr Substanz gaben 0,0740 gr $BaSO_4$.

III. 0,1456 gr Substanz gaben 0,0462 gr Na_2SO_4.

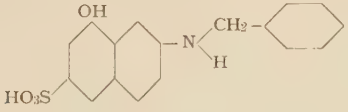
Berechnet für $C_{16}H_9O_8N_3SNa_2$:		Gefunden:
N =	9,35 %	9,43 %
S =	7,13 %	7,35 %
Na =	10,24 %	10,31 %

2-m-Dinitrophenylamido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure [Dinatriumsalz].



Es wurden 5 gr Dinitrophenylamidonaphtolsulfosäure G resp. deren Dinatriumsalz in 75 cm³ Wasser aufgelöst, der Lösung 1 gr calc. Soda zugesetzt und bei 10° C. langsam mit 2,6 gr diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt. Die Kupplung ging ziemlich langsam vor sich, erst nach 15-stündigem Stehen konnte der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt werden. Die Reindarstellung wurde auf die gleiche Weise ausgeführt, wie bei allen bis jetzt besprochenen Farbstoffen, vermittelst Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz. Auch kann man ihn analysenrein erhalten durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei sehr kleine, rote Nädelchen ausfallen. Die Ausbeute ist keine gute; aus 7,5 gr Ausgangsprodukt bekam ich 2,3 gr Endprodukt. Der Farbstoff zieht in saurem Bade ziemlich langsam auf die Wollfaser; das Färbebad entfärbt sich dabei fast vollständig.

2-Benzylamido 8-naphtol-6-sulfosäure.



3,5 gr Natriumacetat wurden in einem Rundkolben in 150 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser aufgelöst und portionsweise 10 gr Amidonaphtolsulfosäure G eingetragen. Durch lebhaftes Umrühren wurde die Säure fast vollständig zur Lösung gebracht Der dunkelbraune Kolbeninhalt wurde am Rückflusskühler gekocht, vorsichtig mit 5,5 gr Benzylchlorid versetzt und weitere 12 Stunden gekocht. Die Reaktion geht sehr langsam vor sich, das Ende derselben erkennt man durch die deutliche Abnahme des scharfen, aromatischen Geruches, der am Anfang der Reaktion immer stark auftritt. Die Lösung

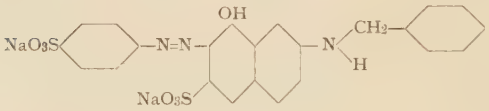
wurde nach dem Erkalten mit Eisessig versetzt, worauf ein hellgrauer Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde abfiltriert und aus Eisessig, dem etwas Natriumacetat zugesetzt war, umkrystalliert. Man erhielt so die 2-Benzylamido-8-naphtol-6-sulfosäure in farblosen, mikroskopischen Nädelchen. 15 gr Ausgangsprodukt ergaben nur 4,8 gr Endprodukt.

Analysenergebnis:

I. 0,1608 gr Substanz gaben 6 cm^3 N, bei 20° und 728 mm,
II. 0,1962 gr Substanz gaben 0,1416 gr $BaSO_4$

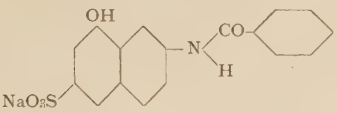
Berechnet für $C_{17}H_{15}O_4NS$:	Gefunden:
N = 3,95 %	4,16 %
S = 9,73 %	9,91 %

2-Benzylamido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure [Dinatriumsalz].



In einer Lösung von 1 gr calc. Soda in 50 cm^3 Wasser wurden 3 gr Benzylamidonaphtolsulfosäure G aufgelöst und bei einer Temperatur von 10° unter kräftigem Umrühren 1,9 gr diazotierte Sulfanilsäure innerhalb einer Viertelstunde eingetragen. Das Reaktionsgemisch, das jetzt eine dunkle, braunrote Färbung angenommen hat, wurde nun 6 Stunden stehen gelassen und darauf der Farbstoff mit Kochsalz in Form seines Dinatriumsalzes ausgefällt. Auch hier kann der Farbstoff durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz gereinigt werden. Zur vollständigen Reinigung ist es jedoch ratsam, ihn in sehr wenig heissem, verdünntem Alkohol aufzulösen, woraus beim Erkalten mikroskopische, rotbräunliche Nädelchen ausfallen. Die Ausbeute war gut; 4 gr Ausgangsprodukt gaben 2,7 gr Endprodukt. Die Wollfaser wird in schwefelsaurem Bade braunrot angefärbt. Die Färbungen sind gegen Licht sowohl als auch gegen Waschen sehr beständig.

2-Benzoylamido-8-naphtol-6-sulfosäure [Mononatriumsalz].



Die zuerst versuchte Methode, die in 10 %iger Natronlauge gelöste Amidonaphtolsulfosäure G durch Schütteln mit Benzoylchlorid zu benzoylieren, führte zu keinem guten Resultat, da der grösste Teil der γ-Säure unverändert blieb und nur ein geringer Teil in die gewünschte Reaktion trat. Hingegen führte folgende Methode zur quantitativen Benzoylierung:

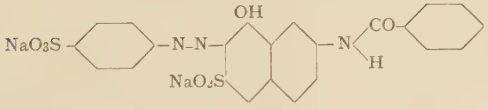
4 gr wasserfreies Natriumacetat werden in einem Erlenmeierkolben in 150 cm^3 95 %igem Alkohol aufgelöst, 10 gr γ-Säure eingetragen und geschüttelt, bis letztere gelöst ist. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade bis zum Aufkochen erwärmt, schnell 5,9 gr Benzoylchlorid in Portionen zugesetzt und immer tüchtig umgeschüttelt. Ist alles Benzoylchlorid eingetragen, so fällt das Benzoylderivat fast momentan als krystallinischer, grauweisser Niederschlag quantitativ aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Mononatriumsalz der 2-Benzoylamido-8-naphtol-6-sulfosäure in Form von schönen weissen Nädelchen.

Analysen:

I. 0,1929 gr Substanz gaben 6,9 cm^3 N; bei 20° C und 726 mm.
II. 0,1831 gr Substanz gaben 0,1188 gr $BaSO_4$.
III. 0,1635 gr Substanz ergaben 0,0316 gr Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_5NSNa$:		Gefunden:
N =	3,83 %	3,98 %
S =	8,76 %	8,90 %
Na =	6,32 %	6,26 %

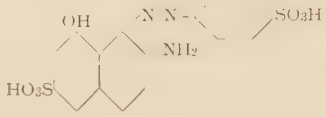
2-Benzoylamido-7-azo-8-naphtol-6-sulfosäure [Dinatriumsalz].



In einer Lösung von 3 gr calc. Soda in 75 cm^3 Wasser wurden 5 gr 2-Benzoylamido-8-naphtol-6-sulfosäure aufgelöst. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde bei einer Temperatur von 10° C unter kräftigem Umrühren mit 3,1 gr diazotierter Sulfanilsäure versetzt. Sofort nimmt die Lösung eine rote Färbung an, und schon nach einer Stunde ist die Kupplungsreaktion beendet. Wird nicht mit allzu verdünnten Lösungen gearbeitet, so fällt das Dinatriumsalz des Farbstoffs als prachtvoller roter krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, wobei die Oberfläche einen metallischen Glanz zeigt. Aus dem Filtrate kann noch der in Lösung gebliebene Teil mit Kochsalz ausgefällt werden. Der so quantitativ entstandene Farbstoff wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei mikroskopische rote Nädelchen erhalten werden.

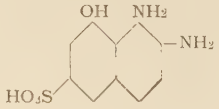
Der Farbstoff zieht in schwefelsaurem Bade vorzüglich auf die Wolle und zwar mit rot-oranger, lebhafter Färbung.

1-Azo-2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure.



Die Anordnung und der Verlauf dieser Reaktion geschehen auf die gleiche Weise wie bei der Kupplung der beiden Komponenten in alkalischer Lösung, nur mit dem Unterschiede, dass man hier die γ-Säure in fein verteiltem Zustande in saurer Lösung verwendet. Es wurden deshalb 10 gr G-Säure mit einer Lösung von 2 gr Natriumhydroxyd in 200 cm^3 Wasser versetzt und unter raschem Umrühren 5 gr konzentrierte Salzsäure zugegossen. Auf diese Weise fällt die Säure in der gewünschten Form aus. Man kühlt nun das Ganze auf 10° C ab und lässt unter Umrühren 8,7 gr Diazosulfanilsäure langsam zufliessen. Das Gemisch bleibt einige Stunden stehen, wobei der Farbstoff in fast quantitativer Ausbeute als roter Niederschlag ausfällt. Aus 18 gr Ausgangsprodukt erhält man 15,8 gr Farbstoff.

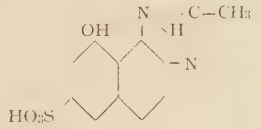
1-2-Diamido-8-naphtol-6-sulfosäure.



10 gr des 1 Azo-2-amido-8-naphtol-6-sulfosäure-Farbstoffs wurden in 50 cm^3 10%iger Salzsäure fein verteilt, auf dem Wasserbade erwärmt und unter fortwährendem Umrühren mit 18 gr Zinnchlorür (mehr als die Theorie erfordert) und 17,5 gr konzentrierter Salzsäure ziemlich schnell versetzt. Nach kurzer Zeit wird das rotbraune Gemisch hellbraun und zuletzt weiss. Aus dieser Farbänderung kann das Ende der schnell und gut verlaufenden Reaktion leicht erkannt werden. Der Niederschlag wird von der stark salzsauren Lösung abfiltriert, mit 300 cm^3 schwach angesäuertem Wasser versetzt und durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Das gleichzeitig frei werdende Dichlorhydrat des O-Diamins wird durch Auskochen mit etwas angesäuertem Wasser, dem ein wenig Natriumsulfat zugesetzt wird, gelöst und durch Filtration vom Zinnsulfid getrennt. Aus dem Filtrate fällt beim Erkalten das erwartete o-Diamin in Form kleiner weisser Nädelchen aus. Die ganze Operation muss schnell ausgeführt werden wegen der leichten Oxydierbarkeit des Diamins. Schon das disalzsaure Salz beginnt sich an der Luft in wenigen Minuten durch Oxydation zu verfärben.

Da die Analysen des Halogens und Schwefels ziemlich abweichende Resultate ergaben, so musste ich auf die quantitative Bestimmung derselben verzichten und der noch vorhandene Vorrat von 4 gr dieses o-Diamins wurde rasch auf das Imidazol verarbeitet.

1-2-Imidazol-8-naphtol-6-sulfosäure.



Zu 4 gr 1-2-Diamido-8-naphtol-6-sulfosäure G, die in 50 cm^3 Eisessig fein verteilt waren, wurden 1,2 gr Essigsäureanhydrid und 3 gr wasserfreies Natriumacetat zugesetzt und das Gemisch während drei Stunden an dem Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die gebildete freie Sulfosäure des Imidazols abfiltriert und das noch unreine, graugelbe Produkt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 20%iger

Natriumacetatlösung gereinigt. Die 1-2-Imidazol-8-naphtol-6-sulfosäure bildet so unter dem Mikroskop deutlich zu erkennende gelbliche Nädelchen.

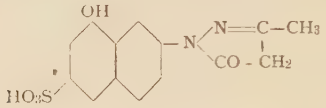
Analysenergebnis:

I. 0,1100 gr Substanz gaben 10,1 cm^3 N, bei 19° C und 723 mm.

II. 0,2065 gr Substanz ergaben 0,1748 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4N_2S$:		Gefunden:
N =	10,07 %	10,21 %
S =	11,51 %	11,62 %

1-Pyrazolonamido-8-naphtol-6-sulfosäure.



5 gr 2-Hydrazin-8-naphtol-6-sulfosäure, nach der Methode von *E. Täuber* und *F. Walder*[1]) dargestellt, wurden in 150 cm^3 50 %iger Essigsäure aufgelöst, mit 3 gr Acetessigester vermischt und vier Stunden lang auf einer Temperatur von 140° gehalten. Nach dieser Zeit fällt das Pyrazolon quantitativ als weisses Pulver aus. Zur Reinigung wird es in heissem Wasser gelöst, woraus es beim Erkalten in Form eines fein krystallinischen Niederschlags ausfällt.

Analysen:

I. 0,1592 gr Substanz gaben 13 cm^3 N bei 719 mm und 21° C.

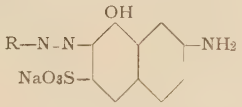
II. 0,1688 gr Substanz gaben 0,1193 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_5N_2S$:		Gefunden;
N =	8,75 %	8,97 %
S =	10,03 %	9,85 %

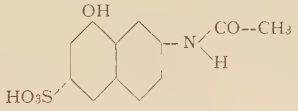
[1]) Ber. XXIX Seite 2267.

Zusammenstellung der Resultate.

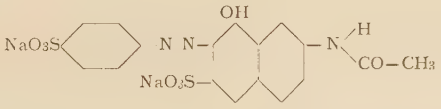
1. 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure G kuppelt in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen in Orthostellung zur Hydroxylgruppe.



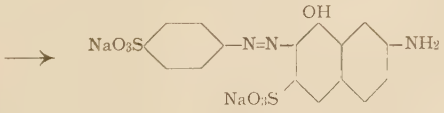
2. Bei der Darstellung der beschriebenenen Derivate der γ-Säure tritt stets nur die Amidogruppe in Reaktion.
3. Die γ-Säure bildet durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von H_2SO_4 als Katalysator das Acetylderivat.



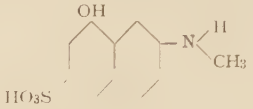
4. Dieses gibt mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt folgenden Azofarbstoff:



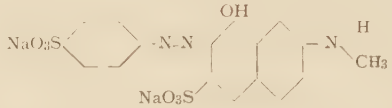
5. Durch Behandeln des Acetylderivates mit Alkali oder Säure wird die Acetylgruppe abgespalten und der 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure-Farbstoff zurückgebildet.



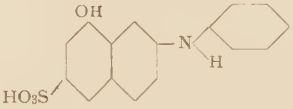
6. Mit Dimethylsulfat reagiert die γ-Säure unter Bildung der Monomethylamidonaphtolsulfosäure G.



7. Durch Kuppeln mit Diazosulfanilsäure entsteht hieraus der betr. Azofarbstoff.

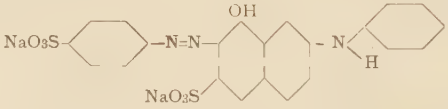


8. Mit Anilin und salzsaurem Anilin erhitzt, entsteht aus der γ-Säure das Phenylderivat:

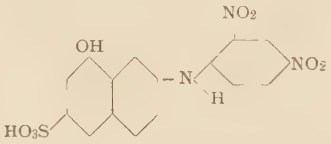


aus welchem man

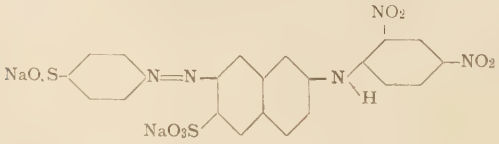
9. durch Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure folgenden Azofarbstoff erhält:



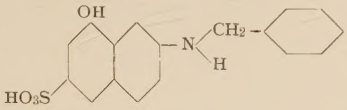
10. 1-Chlor-2-4-dinitrobenzol reagiert mit der γ-Säure unter Bildung folgenden Nitroderivates:



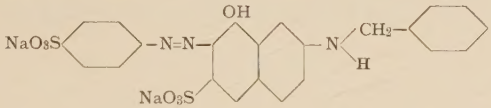
11. Daraus erhält mit Diazosulfanilsäure wieder den entsprechenden Azofarbstoff:



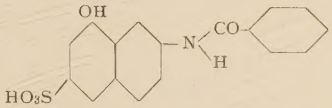
12. Durch Kochen mit Benzylchlorid entsteht aus der γ-Säure 2-Benzylamido-8-naphtol-6-sulfosäure.



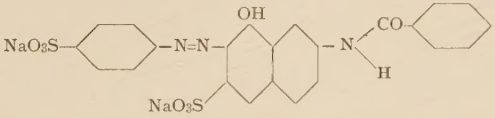
13. Farbstoff derselben:



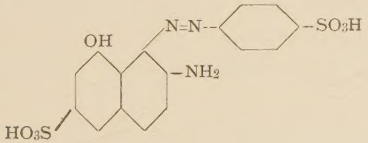
14. Benzoylchlorid reagiert mit γ-Säure unter Bildung folgenden Benzoylderivates:



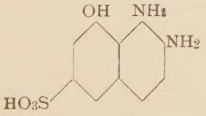
15. Mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht aus diesem Benzoylderivat folgender Azofarbstoff:



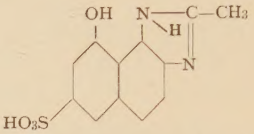
16. Wird die γ-Säure in saurer Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt, so entsteht 1-Azo-2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure:



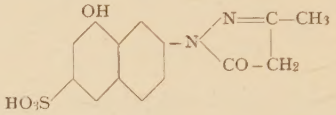
17. Aus diesem Farbstoff entsteht durch Reduktion die 1-2-Diamido-8-naphtol-6-sulfosäure.



18. Dieses Diamid bildet mit Essigsäureanhydrid folgendes Imidazol:



19. 2-Hydrazin-8-naphtol-6-sulfosäure kondensiert sich mit Acetessigester zu 2-Pyrazolon-8-naphtol-6-sulfosäure.



Vita.

Ich Lucyan Mierzejewski bin geboren in Warschau am 26. Dezember 1880. Vom Jahre 1890 bis zum Jahre 1899 besuchte ich die Realschule (Handelsabteilung) in meiner Heimatstadt und bestand daselbst im Juni 1899 das Schlussexamen. Seitdem widmete ich mich dem Studium der Chemie und zwar von 1899 bis 1903 an der Chemieschule Mülhausen, woselbst ich im Juli 1903 das Diplom erwarb; Wintersemester 1903/04 bis Ende Wintersemester 1905/06 arbeitete ich im Laboratorium der Universität Basel unter Leitung von Herrn Professor Dr. *R. Nietzki* an wissenschaftlichen Untersuchungen über die Amidonaphtolsulfosäure G.

Meine Lehrer beim Studium der Naturwissenschaften waren:

Direktor Dr. *E. Noelting*, Prof. Dr. *R. Nietzki*, Prof. Dr. *F. Fichter*, Prof. Dr. *H. Rupe*, Prof. Dr. *Hagenbach-Bischoff*, Prof. Dr. *C. Schmidt* und Dr. *H. Preiswerk*.